

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-9726

(43)公開日 平成6年(1994)1月18日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 220/04	ML R	7242-4 J		
220/34	MM Q	7242-4 J		
220/60	MNH	7242-4 J		
222/02	ML R	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数33(全 12 頁)

(21)出願番号	特願平5-48215	(71)出願人	590002035 ローム アンド ハース カンパニー ROHM AND HAAS COMPA NY アメリカ合衆国ペンシルバニア州フィラデ ルフィア、インディペンデンス モール ウエスト (番地なし)
(22)出願日	平成5年(1993)3月9日	(72)発明者	デビッド エリオット エイドラー アメリカ合衆国ペンシルバニア州ドレッシ ャー、エイアー レーン 3209
(31)優先権主張番号	8 4 8 8 0 2	(74)代理人	弁理士 浅村 皓 (外3名)
(32)優先日	1992年3月10日		
(33)優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水溶性三元共重合体

(57)【要約】

【目的】 新規な水溶性三元共重合体を提供する。

【構成】 重合単位として、

(a) 1種またはそれ以上のC₃ - C₆ モノエチレン性不飽和カルボン酸の約92～約30重量%；

(b) 1種またはそれ以上のアミノアクリロイル誘導体の約5～約50重量%；および

(c) 前記(a)および(b)と重合可能な1種またはそれ以上のモノエチレン性不飽和単量体の約3～約25重量%を含有している三元共重合体。

【効果】 洗剤組成物、特に自動食器洗い機用洗剤配合物に有用である。

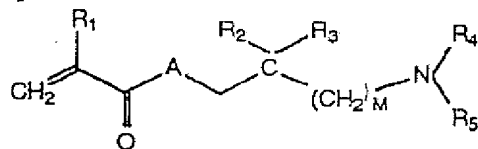
【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合単位として、

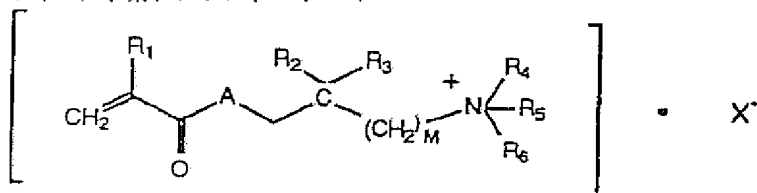
(a) 1種またはそれ以上のC₃ - C₆ モノエチレン性不飽和カルボン酸の約92～約30重量%；

(b) (i) 式

【化1】



(式中、R₁ は、水素およびメチルから成る群から選ばれ；Aは、OおよびNHから成る群から選ばれ；R₂ およびR₃ は、それぞれ独立的に、水素、メチル、エチ *



(式中、R₁、A、R₂、R₃、R₄、R₅ およびMは、上記定義と同じであり、R₆ は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれ；そしてXは、任意の適当な対イオン、例えばハロゲン、ハイドロオキサイド、サルフェート、ハイドロサルフェート、ホスフェート、ホルメートおよびアセテートである) から成る群から選ばれた1種またはそれ以上のアミノアクリロイル誘導体の約5～約50重量%；および

(c) 前記(a)および(b)と重合可能な1種またはそれ以上のモノエチレン性不飽和単量体の約3～約25重量%を含有している、水溶性三元共重合体。

【請求項2】 (b) が、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-〔3- (ジメチルアミノ) プロピル〕アクリルアミド、N-〔3- (ジメチルアミノ) プロピル〕メタクリルアミド、tert-ブチルアミノエチルメタクリレート、(3-アクリルアミドプロピル) トリメチルアンモニウムクロライド、(3-メタクリルアミドプロピル) トリメチルアンモニウムクロライド、およびN-〔3- (ジメチルアミノ) -2, 2-ジメチルプロピル〕アクリルアミド、から成る群から選ばれる、請求項1に記載の三元共重合体。

【請求項3】 (b) が、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、およびtert-ブチルアミノエチルメタクリレートから成る群から選ばれる、請求項1に記載の三元共重合体。

【請求項4】 (b) が、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレートおよびN、N-ジメチルアミノエチルメタ

*ル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれ；または、R₂ およびR₃ は、それらが両方結合している炭素と共に、C₃ - C₇ 脂肪族環を形成しており；Mは、0、1または2に等しく、ただしMが0に等しいときは、C-N結合が(CH₂)_M 基の代りに生じ；そしてR₄ およびR₅ は、それぞれ独立的に、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれ；または、R₄ およびR₅ は、それらが両方結合している炭素と共に、C₃ - C₇ 脂肪族環を形成しており)；および

(ii) 式

【化2】

タクリレート、から成る群から選ばれる、請求項1に記載の三元共重合体。

【請求項5】 (b) がtert-ブチルアミノエチルメタクリレートである、請求項1に記載の三元共重合体。

【請求項6】 (b) が、N-〔3- (ジメチルアミノ) プロピル〕アクリルアミド、N-〔3- (ジメチルアミノ) プロピル〕メタクリルアミド、(3-アクリルアミドプロピル) トリメチルアンモニウムクロライド、(3-メタクリルアミドプロピル) トリメチルアンモニウムクロライド、およびN-〔3- (ジメチルアミノ) -2, 2-ジメチルプロピル〕アクリルアミド、から成る群から選ばれる、請求項1に記載の三元共重合体。

【請求項7】 (b) が、N-〔3- (ジメチルアミノ) プロピル〕アクリルアミド、N-〔3- (ジメチルアミノ) プロピル〕メタクリルアミド、およびN-〔3- (ジメチルアミノ) -2, 2-ジメチルプロピル〕アクリルアミド、から成る群から選ばれる、請求項1に記載の三元共重合体。

【請求項8】 (b) が、(3-アクリルアミドプロピル) トリメチルアンモニウムクロライドおよび(3-メタクリルアミドプロピル) トリメチルアンモニウムクロライド、から成る群から選ばれる、請求項1に記載の三元共重合体。

【請求項9】 (b) が、約5～約40重量%のレベルにおいて存在している、請求項1に記載の三元共重合体。

【請求項10】 (b) が、約10～約30重量%のレベルにおいて存在している、請求項1に記載の三元共重合体。

【請求項11】 (b) が、約5～約40重量%のレベルにおいて存在している、請求項1に記載の三元共重合体。

3

酸、 α -エタクリル酸、 β 、 β -ジメタクリル酸、メチレンマロン酸、ビニル酢酸、アリル酢酸、エチリジン酢酸、プロピリジン酢酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、およびそれらのアルカリ金属塩およびアンモニウム塩、から成る群から選ばれる、請求項1に記載の三元共重合体。

【請求項12】 (a) が、アクリル酸、メタクリル酸、およびそれらのアルカリ金属塩およびアンモニウム塩、から成る群から選ばれる、請求項1に記載の三元共重合体。

【請求項13】 (a) が、約85～約40重量%のレベルにおいて存在する、請求項(1)に記載の三元共重合体。

【請求項14】 (a) が、約80～約50重量%のレベルにおいて存在する、請求項1に記載の三元共重合体。

【請求項15】 (c) が、 C_3 - C_6 モノエチレン性不飽和カルボン酸およびそれらのアルカリ金属塩およびアンモニウム塩、アクリル酸およびメタクリル酸の C_1 - C_4 アルキルエステル、アクリル酸およびメタクリル酸の C_1 - C_4 ヒドロキシアルキルエステル、アクリルアミド、アルキル置換アクリルアミド、ジアルキル置換アクリルアミド、スチレン、スルホン化スチレン、スルホン化アルキルアクリルアミド、ビニルスルホネート、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、ビニルホスホン酸、ビニルアセテート、アリルアルコール、スルホン化アリルアルコール、アクリロニトリル、 N -ビニルピロリドン、 N -ビニルホルムアミド、 N -ビニルイミダゾール、 N -ビニルピリジン、および N -ビニル-2-メチルイミダゾリン、から成る群から選ばれ、ただし(c)が C_3 - C_6 モノエチレン性不飽和カルボン酸またはそれらのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩であるならば、(c)は(a)と同じではない、請求項1に記載の三元共重合体。

【請求項16】 (c) が、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、およびメタクリル酸ブチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリルアミド、 t -ブチルアクリルアミド、 N - t -オクチルアクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ピベリジンアクリルアミド、スチレン、スルホン化スチレン、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、ビニルホスホン酸、ビニルアセテート、アクリロニトリル、 N -ビニルピロリドン、 N -ビニルホルムアミド、 N -ビニルイミダゾール、 N -ビニルピリジン、および N -ビニル-2-メチルイミダゾリン、および2-アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸、から成る群から選ばれる、請求項1に記載の三元共重合体。

4

【請求項17】 (c) が、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、 t -ブチルアクリルアミド、スチレン、および2-アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸、から成る群から選ばれる、請求項1に記載の三元共重合体。

【請求項18】 (c) が、約3～約20重量%のレベルにおいて存在する、請求項1に記載の三元共重合体。

【請求項19】 (c) が、約5～約20重量%のレベルにおいて存在する、請求項1に記載の三元共重合体。

【請求項20】 三元共重合体の重量平均分子量が約500～約100,000である、請求項1に記載の三元共重合体。

【請求項21】 三元共重合体の重量平均分子量が約750～約30,000である、請求項1に記載の三元共重合体。

【請求項22】 三元共重合体の重量平均分子量が約1,000～約25,000である、請求項1に記載の三元共重合体。

【請求項23】 自動食器洗い機用組成物に、汚点形成およびフィルム形成を減少させる請求項1の三元共重合体の有効量を添加することから成る、前記組成物の性質を強化する方法。

【請求項24】 三元共重合体を、組成物中に、約0.2～約10重量%のレベルにおいて存在させる、請求項23に記載の方法。

【請求項25】 三元共重合体を、組成物中に、約0.5～約7重量%のレベルにおいて存在させる、請求項23に記載の方法。

【請求項26】 汚点形成およびフィルム形成を減少させる請求項1に記載の三元共重合体の有効量を含有している、クリーニング組成物。

【請求項27】 請求項1に記載の三元共重合体を含有している、自動食器洗い機用洗剤組成物。

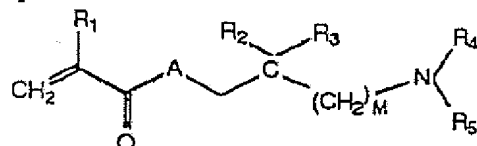
【請求項28】 三元共重合体が、約0.2～約10重量%のレベルにおいて存在している、請求項27に記載の自動食器洗い機用洗剤組成物。

【請求項29】 三元共重合体が、約0.5～約7重量%のレベルにおいて存在している、請求項27に記載の自動食器洗い機用洗剤組成物。

【請求項30】 (a) 1種またはそれ以上の C_3 - C_6 モノエチレン性不飽和カルボン酸の約92～約30重量%；

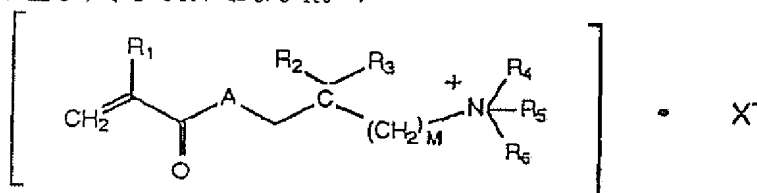
(b) (i) 式

【化3】



5

れ；Aは、OおよびNHから成る群から選ばれ；R₂ およびR₃ は、それぞれ独立的に、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれ；または、R₂ およびR₃ は、それらが両方結合している炭素と共に、C₃-C₇脂肪族環を形成しており；Mは、0、1または2に等しく、ただしMが0に等しいときは、C-N結合が(CH₂)_n基の代りに生じ；そしてR₄ およびR₅ *



(式中、R₁、A、R₂、R₃、R₄、R₅ およびMは、上記定義と同じであり、R₆は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれ；そしてX⁻は、任意の適当な対イオン、例えばハロゲン、硫酸塩、ヒドロサルフェート、リン酸塩、ギ酸塩および酢酸塩である) から成る群から選ばれた1種またはそれ以上のアミノアクリロイル誘導体の約5〜約50重量%；および

(c) 前記(a)および(b)と重合可能な1種またはそれ以上のモノエチレン性不飽和単量体の約3〜約25重量%の混合物を、この混合物を重合させるのに有効量の開始剤と接触させ、そしてこの混合物を高温に維持して三元共重合体を生成させることから成る、三元共重合体の製造方法。

【請求項31】 1種またはそれ以上の溶媒を更に含んでいる、請求項30に記載の方法。

【請求項32】 溶媒が水である、請求項30に記載の方法。

【請求項33】 (a)、(b)および(c)の1種またはそれ以上を、高温において反応器に導入する、請求項30に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 発明の分野

本発明は、重合単位として、(a) 1種またはそれ以上のC₃-C₆モノエチレン性不飽和カルボン酸、(b) 1種またはそれ以上のアミノアクリロイル誘導体、および前記(a)および(b)と重合可能な第3の単量体を含有する三元共重合体に関する。更に本発明は、クリーニング用配合物例えば硬質表面のクリーナー配合物、特に自動食器洗い機用洗剤配合物(automatic dishwashing detergent formulations)用に、これらの三元共重合体を使用することに関する。これらの三元共重合体は、自動食器洗い機の汚点形成(spottling)およびフィルム形成(filming)の特性を改良する。

【0002】 発明の背景

6

*は、それぞれ独立的に、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれ；または、R₄ およびR₅ は、それらが両方結合している炭素と共に、C₃-C₇脂肪族環を形成しており)；および

(ii) 式

【化4】

重合体添加剤は、リン酸塩の代用物、ビルダー(builders)、増粘剤、加工助剤、フィルム防除剤および汚点防除剤のような自動食器洗い機用洗剤配合物中に使用される。多くの他の洗剤配合物と違い、自動食器洗い機用洗剤は低発泡系であることが重要である。これら泡は、この自動食器洗い機中に噴霧される水の機械的洗滌作用に干渉する。この必要条件により、自動食器洗い機用洗剤配合物中に使用することができる重合体添加剤および界面活性剤のタイプは限定される。

【0003】 タカシ等(Takashi et al.)の英国特許第2,104,091号には、洗剤組成物に使用するための、重合単位としてカチオン性ビニル単量体およびアニオン性ビニル単量体を含有する両性共重合体が開示されている。カチオン性ビニル単量体：アニオン性ビニル単量体のモル比は1:99〜99:1であり、好ましく20:80〜80:20である。全ての実施例には、カチオン性ビニル単量体：アニオン性ビニル単量体の1:1モル比を有する共重合体を使用されている。これら重合体は、界面活性剤を基材とした洗剤組成物の発泡力を強化するために有効であることが開示されている。

【0004】 ジェスケ等(Jeschke et al.)の米国特許第4,784,789号には、硬質の表面上に帯電防止仕上げを提供するための硬質表面用液体洗剤に使用するために、ある種の共重合体を使用することが開示されている。この特許の明細書に記載されている重合体は、アクリル酸の1モルにつき窒素含有アクリル酸誘導体の少なくとも1モルを含有している、前述の英国特許第2,104,091号に教示されている重合体である。

【0005】 スターリング(Sterling)の米国特許第4,075,131号には、シャンプー(shampoos)のための双性イオン性共重合体(zwitterionic copolymer)を使用することが開示されている。この特許の明細書に開示されている共重合体は、C₃-C₆モノエチレン性不飽和カルボン酸、(b) 1種またはそれ以上のアミノアクリロイル誘導体、および前記(a)および(b)と重合可能な第3の単量体を含有する三元共重合体に関する。更に本発明は、クリーニング用配合物例えば硬質表面のクリーナー配合物、特に自動食器洗い機用洗剤配合物(automatic dishwashing detergent formulations)用に、これらの三元共重合体を使用することに関する。これらの三元共重合体は、自動食器洗い機の汚点形成(spottling)およびフィルム形成(filming)の特性を改良する。

単量体：酸性単量体のモル比を有している。

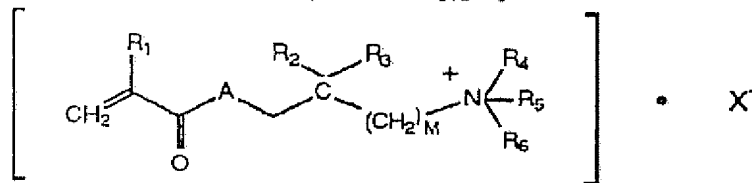
【0006】スズキ等 (Suzuki et al.) の米国特許第4, 534, 892号には、液体洗剤における水不溶性微粉末のための分散剤として、酸性単量体および塩基性単量体の架橋共重合体を使用することが開示されている。更に、この特許には、この共重合体が洗剤組成物の発泡性に干渉することなしに固体を有効に分散することが開示されている。

【0007】特願昭59-135293A号には、

(a) アニオン性ビニル単量体、(b) カチオン性ビニル単量体 (ただし、アニオン性ビニル単量体：カチオン性ビニル単量体のモル比は1:2~2:1である)、および(c) ノニオン性ビニル単量体の各々の少なくとも10モル%から成る三元共重合体が開示されている。更にこの特許には、これら三元共重合体は、洗剤組成物特に界面活性剤を使用したときの洗剤組成物の洗浄力を増加させることが開示されている。

【0008】リン酸塩含有化合物の代りの代用物を使用する機械による食器洗い用洗剤を開発することが提案されてきた。米国特許第4, 203, 858号には、リン酸塩のない機械による食器洗い用組成物に低分子量のポリアクリル酸を使用することが教示されている。米国特許第4, 608, 188号には、マレイン酸/アクリル酸共重合体を使用することが教示されている。

【0009】食器洗い用洗剤中に重合体物質を含有させる他の特許には、ヨーロッパ特許第132, 792号、ドイツ国特許DE3627773-Aおよび英国特許出願GB2, 203, 163-Aがある。ヨーロッパ特許第132, 792号には、自動食器洗い機中において食器を洗うためのある種の洗浄用組成物が教示されている。これらの組成物には、分子量12, 000~40, 000を有するポリカルボン酸の1~8重量%が含まれている。更に、洗剤には、界面活性剤および標準的な添加剤例えば漂白剤、殺生物剤、香料、発泡防止剤、および/または安定剤が含まれている。重合体は、ポリ(ア*



【0013】(式中、R₁、A、R₂、R₃、R₄、R₅ およびMは、上記定義と同じであり、R₆ は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれ；そしてXは、任意の適当な対イオン、例えばハロゲン、ハイドロキไซด์、サルフェート、ハイドロサルフェート、ホスフェート、ホルメートおよびアセテートである) から成る群から選ばれた1種またはそれ以上のアミノアクリロイル系単量体の約5~約50重量%、および

*クリル酸)、ポリ(メタクリル酸)、またはマレイン酸またはフマル酸およびエチレンまたはプロピレンの重合体である。

【0010】本発明の目的は、新規な水溶性三元共重合体およびそれらの製造方法を提供することである。本発明の他の目的は、自動食器洗い機用洗浄配合物の汚点形成およびフィルム形成の防除を強化する方法を提供することである。

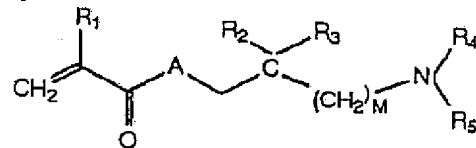
【0011】発明の概要

10 本発明の水溶性三元共重合体は、重合単位として、

(a) 1種またはそれ以上のC₃-C₆モノエチレン性不飽和カルボン酸の約92~約30重量%；

(b) (i) 式

【化5】



20 【0012】(式中、R₁ は、水素およびメチルから成る群から選ばれ；Aは、OおよびNHから成る群から選ばれ；R₂ およびR₃ は、それぞれ独立的に、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれ；または、R₂ およびR₃ は、それらが両方結合している炭素と共に、C₃-C₇脂肪族環を形成しており；Mは、0、1または2に等しく、ただしMが0に等しいときは、C-N結合が(CH₂)_M基の代りに生じ；そしてR₄ およびR₅ は、それぞれ独立的に、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれ；または、R₄ およびR₅ は、それらが両方結合している炭素と共に、C₃-C₇脂肪族環を形成しており)；および

(ii) 式

【化6】

(c) 前記(a)および(b)と重合可能な1種またはそれ以上のモノエチレン性不飽和単量体の約3~約25重量%を含有している。

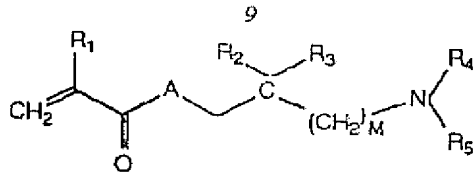
【0014】発明の詳細

本発明の目的は、重合単位として、

(a) 1種またはそれ以上のC₃-C₆モノエチレン性不飽和カルボン酸の約92~約30重量%；

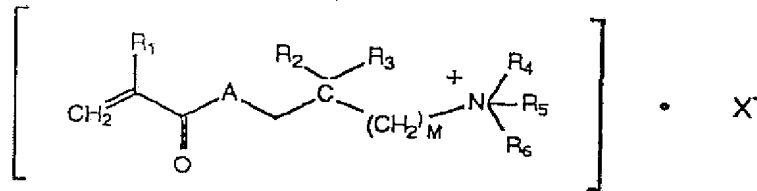
(b) (i) 式

【化7】



【0015】(式中、 R_1 は、水素およびメチルから成る群から選ばれ； A は、 O および NH から成る群から選ばれ； R_2 および R_3 は、それぞれ独立的に、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 t -ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれ；また

10 【化8】



【0016】(式中、 R_1 、 A 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および M は、上記定義と同じであり、 R_6 は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 t -ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれ；そして X は、任意の適当な対イオン、例えばハロゲン、ハイドロオキシド、サルフェート、ハイドロサルフェート、ホスフェート、ホルメートおよびアセテートである)から成る群から選ばれた1種またはそれ以上のアミノアクリロイル誘導体の約5~約50重量%；および

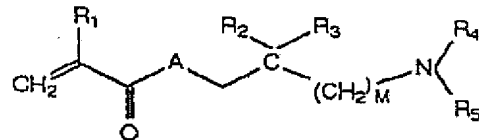
20

る。好ましくは、モノエチレン性不飽和カルボン酸は、三元共重合体の約85~約40重量%、最も好ましくは、約80~約50重量%のレベルにおいて導入される。

【0018】成分(b)は、

(i)式

【化9】



30

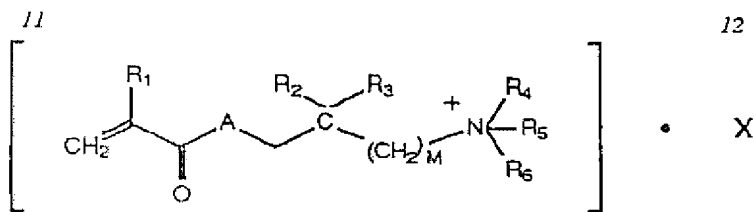
【0019】(式中、 R_1 は、水素およびメチルから成る群から選ばれ； A は、 O および NH から成る群から選ばれ； R_2 および R_3 は、それぞれ独立的に、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 t -ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれ；または、 R_2 および R_3 は、それらが両方結合している炭素と共に、 C_3 - C_7 脂肪族環を形成しており； M は、0、1または2に等しく、ただし M が0に等しいときは、 $\text{C}-\text{N}$ 結合が $(\text{CH}_2)_M$ 基の代りに生じ；そして R_4 および R_5 は、それぞれ独立的に、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 t -ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれ；または、 R_4 および R_5 は、それらが両方結合している炭素と共に、 C_3 - C_7 脂肪族環を形成しており)；または

40

(ii)式

【化10】

【0017】成分(a)は、 C_3 - C_6 モノエチレン性不飽和カルボン酸である。適当なカルボン酸には、モノエチレン性不飽和モノカルボン酸およびモノエチレン性不飽和ジカルボン酸が包含される。適当なモノエチレン性不飽和カルボンの例には、アクリル酸(AA)、メタクリル酸(MAA)、 α -エタクリル酸、 β 、 β -ジメタクリル酸、メチレンマロン酸、ビニル酢酸、アリル酢酸、エチリジン酢酸、プロピリジン酢酸、クロトン酸、マレイン酸(MALAC)、無水マレイン酸(MALAN)、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、およびそれらのアルカリ金属塩およびアンモニウム塩が包含されるが、しかしこれらに限定されない。好ましくは、モノエチレン性不飽和カルボン酸は、アクリル酸またはメタクリル酸である。モノエチレン性不飽和カルボン酸は、結果的に得られる三元共重合体の約92~約30重量%のレベルにおいて三元共重合体に導入され



【0020】(式中、 R_1 、 A 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および M は、上記定義と同じであり、 R_6 は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 t -ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれ；そして X は、任意の適当な対イオン、例えばハロゲン、ハイドロオキシド、サルフェート、ハイドロサルフェート、ホスフェート、ホルメートおよびアセテートである)を有するアミノアクリロイル誘導体である。成分

(b)の例には、 N 、 N -ジメチルアミノエチルアクリレート(DMAEA)、 N 、 N -ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)、 N -[3-(ジメチルアミノ)プロピル]アクリルアミド(DMAPA)、 N -[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド(DMAPMA)、 t -ブチルアミノエチルメタクリレート(t -BAEMA)、(3-アクリルアミドプロピル)トリメチルアンモニウムクロライド(APTAC)、(3-メタクリルアミドプロピル)トリメチルアンモニウムクロライド(MAPTAC)、および N -[3-(ジメチルアミノ)-2,2-ジメチルプロピル]アクリルアミド(DMADMPA)が含まれるが、しかしこれらに限定されない。アミノアクリロイル誘導体は、結果的に得られる三元共重合体の約5~約50重量%のレベルにおいて三元共重合体に導入される。好ましくは、アミノアクリロイル誘導体は、三元共重合体の約5~約40重量%、最も好ましくは、約10~約30重量%のレベルにおいて導入される。

【0021】三元共重合体の成分(c)は、成分(a)および(b)と重合可能であり、かつ水または反応溶媒に少なくとも部分的に可溶であり、または水および溶媒が使用されないならば他の単量体に少なくとも部分的に可溶である、モノエチレン性不飽和単量体である。適当な単量体には、成分(a)のために用いられる C_3 - C_6 モノエチレン性不飽和カルボン酸およびそれらのアルカリ金属塩およびアンモニウム塩の任意のもの；アクリル酸およびメタクリル酸の C_1 - C_4 アルキルエステル、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル(EA)、アクリル酸ブチル(BA)、メタクリル酸メチル(MMA)、およびメタクリル酸ブチル(BMA)；アクリル酸およびメタクリル酸の C_1 - C_4 ヒドロキシアルキルエステル、例えばアクリル酸ヒドロキシエチル(HEA)、アクリル酸ヒドロキシプロピル(HPA)、およびメタクリル酸ヒドロキシエチル(HEMA)；アクリルアミド(AM)；アルキル置換アクリルアミド、例えばメタクリルアミド(MAAM)、 N - t -

ブチルアクリルアミド(t -BAM)、および N - t -オクチルアクリルアミド； N 、 N -ジアルキル置換アクリルアミド、例えば N 、 N -ジメチルアクリルアミド、およびビペリジンアクリルアミド；スチレン；スルホン化スチレン；スルホン化アルキルアクリルアミド、例えば2-アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸(AMPSA)；ビニルスルホネート；ビニルスルホン酸；アリルスルホン酸；メタリルスルホン酸；ビニルホスホン酸；ビニルアセテート；アリルアルコール；スルホン化アリルアルコール；アクリロニトリル； N -ビニルピロリドン； N -ビニルホルムアミド； N -ビニルイミダゾール； N -ビニルピリジン； N -ビニル-2-メチルイミダゾリン、が含まれる。好ましくは、この単量体は、アクリルアミド、 C_3 - C_6 モノエチレン性不飽和カルボン酸またはそれらのアルカリ金属塩またはアンモニウム金属塩、アクリル酸またはメタクリル酸の C_1 - C_4 アルキルエステル、またはアクリル酸の C_1 - C_4 ヒドロキシアルキルエステルである。成分(c)は、結果的に得られる三元共重合体の約3~約25重量%のレベルにおいて三元共重合体に導入される。好ましくは、この単量体は、三元共重合体の約3~約20重量%、最も好ましくは、約5~約20重量%のレベルにおいて導入される。

【0022】成分(a)および(b)の相対量は、2:1~100:1のモル比である。好ましくは、成分(a):成分(b)のモル比は、約2.5:1~約90:1であり、最も好ましくは約3:1~約50:1である。

【0023】本発明の三元共重合体を造るために適当な開始剤は、従来の水溶性遊離基開始剤およびレドックス(redox)開始剤のいずれでもよい。適当な開始剤には、過酸化物、過硫酸塩、過酸エステル、およびアゾ開始剤が含まれるが、しかしこれらに限定されない。適当なレドックス開始剤には、過酸化物例えば過酸化水素、および過硫酸塩例えば過硫酸ナトリウムが含まれるが、しかしこれらに限定されない。また、混合開始剤系例えば遊離基開始剤およびレドックス開始剤の組合せ物を使用することもできる。一般的に、開始剤のレベルは、重合可能な単量体の全量に基づいて0.1~約20重量%である。好ましくは、開始剤は、重合可能な単量体の全量に基づいて、約1~約15重量%のレベルにおいて、最も好ましくは約2~約10重量%のレベルにおいて存在させる。

【0024】開始剤に加えて、セカンド種または第三種

13

上の促進剤を使用してもよい。適当な促進剤には、金属イオンの水溶性塩が包含される。適当な金属イオンには、鉄、銅、コバルト、マンガン、バナジウムおよびニッケルが包含される。好ましくは、1種またはそれ以上の促進剤は、鉄または銅の水溶性塩である。使用するとき、1種またはそれ以上の促進剤は、重合可能な単量体の全量に基づいて、約1〜約100ppmのレベルにおいて存在させる。好ましくは、1種またはそれ以上の促進剤は、重合可能な全単量体に基づいて、約3〜約20ppmのレベルにおいて存在させる。

【0025】一般的に、重合性単量体混合物のpHを調節することが望ましく、特に熱開始剤例えば過硫酸塩を使用するときはpHを調節することが望ましい。重合性単量体混合物のpHは、緩衝系により、または適当な酸または塩基を添加することにより、調節することができ、そして好ましくは約3〜約8、最も好ましくは約4〜約6.5にシステムのpHを維持するように設計する。同様に、レドックスカップル (redox couples) を使用するときも、重合を行うのに、このレドックスカップルの成分の選択に依存する最適のpHがあるであろう。システムのpHを調節し、適当な酸または塩基の有効量を添加することによってレドックスカップルの選択を都合よくすることができる。

【0026】水より他の溶媒を使用する溶液重合として重合を行うときは、反応は、全反応混合物に基づいて、重合可能な単量体の約70重量%以下、好ましくは約40〜約60重量%において行なうべきである。同様に、水性重合として重合を行うときは、反応は、全反応混合物に基づいて、重合可能な単量体の約70重量%以下、好ましくは約40〜約60重量%において行なうべきである。一般的には、水性重合として重合を行なうことが好ましい。使用するならば、溶媒または水は、ヒールチャージ (heel charge) として反応容器に入れることもできるし、また別の供給流としてまたは反応器に供給する他の成分の1種のための希釈剤としてのいずれかで反応器に供給することができる。

【0027】重合反応の温度は、開始剤、溶媒および目標とする分子量の選択に依存するであろう。一般的に、重合温度は反応系の沸点以下であるが、もし高温を使用するならば加圧下で重合を行なうことができる。好ましくは、重合温度は約50〜約95℃であり、最も好ましくは約60〜約80℃である。

【0028】本発明の三元共重合体は水溶性である。これは、三元共重合体の最大分子量を制限する。更に、分子量の制限は、三元共重合体に導入された単量体成分の相対量および親水性によって変る。所望により、連鎖調節剤および連鎖移動剤を使用して重合体の分子量を調節するのを補助してもよい。従来の水溶性連鎖調節剤および連鎖移動剤のいずれのものも使用できる。適当な連鎖調節剤には、メルカプタン、ハイドロリン酸塩、イソ

14

アスコルビン酸、アルコール類、アルデヒド類、ハイドロ亜硫酸塩および重亜硫酸塩が包含されるが、しかしこれらに限定されない。もし連鎖調節剤または連鎖移動剤が使用されるならば、好ましいメルカプタンは2-メルカプトエタノールおよび3-メルカプトプロピオン酸であり、好ましい重亜硫酸塩はメタ亜硫酸ナトリウムである。一般的に、三元共重合体の重量平均分子量 (M_w) は、ポリ (アクリル酸) 標準に関連する水性ゲル透過クロマトグラフィーにより測定して、約500〜約100,000であり、好ましくは約750〜約30,000であり、最も好ましくは約1,000〜約25,000である。

【0029】重合方法は当業者によく知られている。本発明の三元共重合体は、水性重合、溶媒重合、または塊状重合によって製造することができる。好ましくは、三元共重合体は水性重合によって製造する。更に、重合は、パッチ法、共供給法 (co feed)、ヒール (heel) 法、半連続法または連続法として行なうことができる。好ましくは、重合は、共供給法または連続法として行なう。

【0030】本発明の方法を共供給法として行なうときは、開始剤および単量体は、一般的に、線状に (すなわち、1定の速度において) 供給される別々の流れとして反応混合物中に導入する。所望により、流れの1つまたはそれ以上を他の流れを流す前に完結させるようにして、これらの流れをずらすこともできる。また、所望により、単量体または開始剤の1部を、供給を始める前に反応器に添加してもよい。単量体は、個々の流れとしてまたは1つまたはそれ以上の流れにいっしょにして反応混合物中に添加することもできる。しかし、好ましくは、成分 (b) を含有する単量体の流れは、成分 (a) を含有する単量体の流れといっしょにはしない。

【0031】洗剤組成物中の三元共重合体の濃度は、洗剤組成物の約0.2〜10重量%、更に好ましくは約0.5〜7重量%である。洗剤組成物中の三元共重合体の濃度は、所望の性能特性に影響力のある洗剤組成物中の他の添加剤の量に依存している。例えば、リン酸塩含有化合物が洗剤組成物中に存在しているならば、所望の性能を達成するのに必要とする三元共重合体の有効量は、リン酸塩含有化合物が存在していないときよりも、より低くてもよい。

【0032】本発明の洗剤組成物は、粉末または液体のいずれの形態にもできる。また、本明細書に使用されている用語「液体」にはゲルまたはスラリーも含まれている。本発明の洗剤組成物には、当業者によく知られている従来の機械による食器洗い用洗剤添加剤を慣用の使用量で含んでいてもよい。例えば、本発明の洗剤組成物に、ケイ酸アルカリ金属を、洗剤組成物の0〜約50重量%、更に好ましくは約1〜20重量%の濃度において含むことができる。本発明の組成物に使用される洗剤

ルカリ金属は、一般的に、約1:1~約3, 5:1のSiO₂:M₂O比(式中、ケイ酸塩の酸化アルカリ金属部分を表わしている)を有している。更に好ましいケイ酸アルカリ金属は、ケイ酸ナトリウムである。

【0033】ケイ酸アルカリ金属は本発明の任意成分であるが、ケイ酸塩を含有しない高アルカリ性食器洗い用洗剤は、アルミニウム製ポット(pots)およびパン(pans)およびその他の金属製用具を攻撃する。それ故、ケイ酸塩は、金属部分の腐食防止を望むときに有益である。

【0034】本発明の洗剤組成物には、任意的にビルダーを含有させてもよい。ビルダーのレベルは、洗剤組成物の0~約90重量%、更に好ましくは20~90重量%である。しかし、ビルダーの濃度は、洗剤が液体であるかまたは粉末であるかにも依存する。一般的に、液体組成物は、粉末組成物よりもより少ないビルダーを含んでいる。例として、本発明の三元共重合体と組合わせて使用されるビルダーには、水溶性無機ビルダー塩、例えばポリリン酸アルカリ金属、すなわちトリポリリン酸塩およびポリリン酸塩、炭酸アルカリ金属、ホウ酸アルカリ金属、重炭酸アルカリ金属、および水酸化アルカリ金属、および水溶性有機ビルダー、例えばニトリロトリ酢酸を含有するポリカルボン酸塩、クエン酸塩、酒石酸塩、およびコハク酸塩、が含まれる。また、ビルダーとして、ゼオライト(zeolite)を、0~約40重量%、更に好ましくは約5~20重量%の量において加えてもよい。

【0035】また、洗剤配合物に重合体添加剤を使用することができる。従来の重合体添加剤には、アクリル酸の水溶性単独重合体、およびアクリル酸と適当な共単量体例えば無水マレイン酸との共重合体、およびこれらの重合体の塩が含まれるが、しかしこれらに限定されない。使用するときは、重合体添加剤は、洗剤配合物の約0.2~約15重量%のレベルにおいて、好ましくは約0.2~約10重量%のレベルにおいて、最も好ましくは約0.5~約8重量%のレベルにおいて、洗剤配合物中に存在させる。

【0036】また、不活性希釈剤例えば塩化アルカリ金属、硫酸アルカリ金属、硝酸アルカリ金属、亜硝酸アルカリ金属等を、洗剤組成物に使用することもできる。そのような希釈剤の例には、塩化カリウム、硫酸ナトリウムまたは硫酸カリウム、亜硝酸ナトリウムまたは亜硝酸カリウム等がある。更に、洗剤組成物が液体形態であるならば、希釈剤として水を使用することができる。一般的に、使用する希釈剤の量は、洗剤組成物中の添加剤の全量を100重量%までにする量である。

【0037】任意的であるが、一般的に、本発明の洗剤組成物に、低発泡性水溶性界面活性剤を含有させる。低発泡性界面活性剤は、本発明の洗剤組成物のためには好ましい。なぜなら、泡は、前記で説明した如く洗剤用時

の機械的効率を減少させるからである。ある種の低発泡性水溶性のアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、双性イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、またはそれらの組合せ物を使用すべきである。洗剤配合物に使用する界面活性剤の量は、選ばれた界面活性剤に依存するが、一般的には、洗剤組成物の約0.1~約10重量%、更に好ましくは約1~約5重量%である。

【0038】適当なアニオン性界面活性剤の例には、石鹸、例えば約9~20個の炭素原子を含有する脂肪酸の塩例えばヤシ油および牛脂(Tallow)から誘導された脂肪酸の塩;アルキルベンゼンスルホン酸塩、特に線状のアルキルベンゼンスルホン酸塩(アルキル基が10~16個の炭素原子を含んでいる);アルコールサルフェート、エトキシ化アルコールサルフェート、ヒドロキシアルキルスルホネート;アルケニルサルフェート、アルキルサルフェート、アルケニルスルホネートおよびアルキルスルホネート;モノグリセライドサルフェート;脂肪酸の塩化物とヒドロキシアルキルスルホネートとの酸縮合物等、が含まれる。アニオン性界面活性剤は泡を造る傾向があるので、アニオン界面活性剤のレベルを最少に保つことが好ましく、泡抑制剤を使用することが必要であるかもしれない。使用するならば、アニオン界面活性剤のレベルは、好ましくは配合物の5重量%以下であり、最も好ましくは3重量%以下である。

【0039】適当なノニオン性界面活性剤の例には、モノおよびポリーヒドロキシアルコール、アルキルフェノール、脂肪酸アミド、および脂肪アミンの酸化アルキレン(例えば、酸化エチレン)縮合物;酸化アミン;砂糖誘導体例えばサッカロースモノバルミテート;ポリ(酸化エチレン)およびポリ(酸化プロピレン)のプロック共重合体;疎水性変性をしたポリ(酸化エチレン)界面活性剤;脂肪酸アミド(例えば、10~18個の炭素原子を含有する脂肪酸のモノーまたはジエタノールアミド)等、が含まれる。疎水性変性をしたポリ(酸化エチレン)界面活性剤は好ましいノニオン性界面活性剤である。

【0040】適当な双性イオン性界面活性剤の例には、脂肪族第4級アンモニウム化合物の誘導体、例えば3-(N,N-ジメチル-N-ヘキサデシルアンモニオ)プロパン-1-スルホネートおよび3-(N,N-ジメチル-N-ヘキサデシルアンモニオ)-2-ヒドロキシプロパン-1-スルホネート、が含まれる。

【0041】適当な両性界面活性剤の例には、ベタイン、スルホベタインおよび脂肪酸イミダゾールカルボキシレートおよびスルホネート、が含まれる。

【0042】また、洗剤には、漂白剤の約20重量%、好ましくは約0.5~約15重量%を含有させてもよい。適当な漂白剤には、ハロゲン、過酸化物、および過酸等の漂白剤が含まれる。適当な漂白剤の例には、亜

17

リウム、次亜塩素酸カリウム、ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム、過ホウ酸カリウム、および過炭酸ナトリウム、が包含される。

【0043】また、洗剤には、従来助剤、例えば香料、着色剤、泡抑制剤、酵素および殺菌剤の約5重量%以下を含有させてもよい。洗剤組成物が液体形態にあるときは、安定剤または粘度調整剤例えばクレー (clays) および重合体増粘剤の0~5重量%を添加することができる。

【0044】本発明の洗剤組成物は、洗剤の約0.2~約1.5重量%、更に好ましくは約0.4~1重量%の濃度において、水性溶液として、食器洗い機に使用される。洗いのプロセス中の水温は、約100°F~150°F、更に好ましくは約110°F~135°Fにすべきである。

【0045】試験方法

食器洗い試験は、A. S. T. M. メソッド (method) D3556-85、Standard Test Method for Deposition on Glassware During Mechanical Dishwashingの改訂版を使用して行った。この試験方法は、ガラス製品の汚点およびフィルムの付着に関して家庭用自動食器洗い用洗剤の性能を測定するための手順を取り扱っている。食物による汚れのあるガラス製タンブラー (glass tumblers) を食器洗い機に3サイクルかけ、そして洗剤によって与えられた汚点形成およびフィルム形成のレベルを目視により比較した。

【0046】ケンモア (Kenmore) 食器洗い機を使用して洗い試験を行った。食器洗い機の底部ラック (bottom rack) に14~18枚のジナー用皿 (dinner plates) をランダム (randomly) に置き、そして上部ラックにいくつかのビーカー (beakers) およびカップ (cups) *

フィルム形成

0	フィルムなし
1	やっと感知される程度
2	わずか
3	中程度
4	多量

【0050】試験した洗剤組成物 (固体の重量%)

20 %	炭酸ソーダ
12.5 %	クエン酸ナトリウム・2H ₂ O
7.5 %	ゼオライト
5 %	過ホウ酸塩・4H ₂ O
7 %	RUケイ酸塩 (SiO ₂ : Na ₂ Oは2.4:1に等しい)
4 %	Olin Polytergent™
SLF-18	界面活性剤
4 %	重合体 (粘度に多少なりとも関係) 硫酸

18

*をランダムに置いた。4個の新しい10オンスタンブラーを試験用グラスとして上部ラックにランダムに置いた。試験に使用した汚物は、80%のパーケイマーガリン (Parkay Margarine) および20%のカーネーション無脂肪ドライミルク (Carnation Non-fat Dry milk) の混合物であった。各試験のために使用した汚物の量は、通常、最初の洗いのために40gであった。

【0047】試験を始める用意ができたとき、汚物の所望量を底部ラックの皿の一方から反対側へ塗りつけ、第1サイクル用の洗剤を洗剤デイスペンサー (detergent dispenser) 中に入れ、そして機械を始動させた。通常のサイクルは、洗い、すすぎ、第2回の洗い、そして2回以上のすすぎ、次いで熱乾燥サイクル、から成っていた。第2回の洗いの始めにおいて、機械を開き、そして第2の洗剤アリコート (detergent aliquot) を加えた。第2の洗剤用量を加えたときは、汚物は加えなかった。特にことわりがなければ、供給水の温度を120°Fに維持した。特にことわりがなければ、200ppmの測定硬度およびCa++:Mg++の比が2.0:1である水道水を供給水として使用した。次いで、機械は、乾燥時間も含めて通常のサイクルを完了させた。この手順を、グラスの各セットのための3回の完了サイクルの全部について続行した。

【0048】最後の乾燥サイクルを完了したときに、機械のドア (door) を開き、そして4個のグラスを取り出してフィルム形成および汚点形成を評価した。試験用グラスは、それらを、蛍光灯を備えたライトボックス (light box) 中に置くことにより評価した。これらのグラスを次の尺度によって等級分けし、そして4個のグラスのための平均等級を後述の表1に示した。

【0049】

汚点形成

0	汚点なし
1	ランダム
2	グラスの1/4
3	グラスの1/2
4	全部汚れている

ナトリウムで100%に希釈されている。

【0051】次の三元共重合体の合成は、本発明の三元共重合体を製造するための適当な供給法の代表的なものである。しかし、本発明の三元共重合体の製造方法は、この手順に限定されるものではない。

【0052】三元共重合体の合成 (75AA/20DMAAPA/5BA)

攪拌機、温度計、冷却器、加熱器、および単量体溶液用入口および開始剤溶液用入口を備えた3リットルの丸底フラスコに、酢酸ナトリウム、酢酸、および酢酸

19

FeSO₄ · 7H₂O 脱イオン水溶液 12.0 g を入れた。攪拌機を廻しながら水を 70℃ に加熱した。メタ重亜硫酸ナトリウム 1.8 g を脱イオン水 10.0 g に溶解させた溶液をフラスコに加えた。次の 4 種の供給溶液を造った：水アクリル酸 450.0 g およびアクリル酸ブチル 30.0 g の単量体溶液；DMAPA 120.0 g の単量体溶液；過硫酸ナトリウム 3.32 g を脱イオン水 20.0 g に溶解させた開始剤溶液；およびメタ重亜硫酸ナトリウム 30.0 g を脱イオン水 75 g に溶解させた連鎖調節剤溶液。これら溶液を、線状にかつ別々

表 1

実施例	組成物	M _n	汚点形成	7444形成
比較例 1	Acusol®445N ¹	4500	3.5	1.0
比較例 2	Acusol®445N	4500	2.0	0.4
比較例 3	Acusol®445N ⁵	4500	2.7	0.8
1	88AA/ 5 DINAPA / 7 BA	4220	3.0	0.6
2	83AA/ 10 DINAPA / 7 BA	4010	2.5	0.7
3	78AA/ 15 DINAPA / 7 BA	4510	0.0	0.2
4	75AA/ 20 DINAPA / 5 BA	4450	0.1	0.1
5	75AA/ 20 DINAPA / 5 BA ⁵	4800	0.2	0.3
6	80AA/ 15 DINAPA / 5 BA	4080	1.0	0.0
7	80AA/ 15 DINAPA / 5 STY	6510	1.5	0.0
8	83AA/ 10 DIMAPMA / 7 BA	4180	2.5	0.6
9	80AA/ 15 DIMAPMA / 5 BA	4180	3.5	0.0
10	80AA/ 15 DIMAPMA / 5 STY	6560	0.5	0.2
11	75AA/ 15 DIMAPMA / 10 MMA	4780	0.9	0.0
12	70AA/ 15 DIMAPMA / 15 MMA	4790	3.2	0.0
13	75AA/ 20 DIMAPMA / 5 STY	6010	0.5	0.0
14	75AA/ 20 DIMAPMA / 5 BA	6490	0.8	0.0
15	80AA/ 15 DMAEMA / 5 BA	5120	1.5	0.0
16	75AA/ 20 DMAEMA / 5 tBAM	5330	3.0	0.0
17	75AA/ 20 DMAEMA / 5 STY	5480	3.0	0.0
18	75AA/ 20 DMAEMA / 5 BA	4420	1.5	0.0
19	75AA/ 20 DMAEMA / 5 EA	4260	2.5	0.0
20	80AA/ 15 t-BAEMA / 5 BA	4020	3.2	0.0
21	74AA/ 21 DIMAPMA / 5 BA	5210	0	0.3 ⁴
22	75AA/ 20 APTAC / 5 BA ⁵	3970	1.0	0.2
23	55AA/ 40 APTAC / 5 BA ⁵	4660	0	3.2 ²
24	75AA/ 20 DMABA / 5 BA	5120	0	0.6 ²
25	55AA/20 MALAC/ 20 APTAC / 5 AMPSA ⁴	6270	0	0.2 ²
26	3% 実施例 4 / 1% Acusol®445N		0	0.2
27	2% 実施例 4 / 2% Acusol®445N		0	0.3
28	2% 実施例 5 / 2% Acusol®445N ⁵		0.3	0.3
29	1% 実施例 4 / 3% Acusol®445N		0	0.1

【0054】（注）1：実施例 1 は 2 重量%の界面活性剤だけを含有する洗剤組成物で試験した。AcusolTM 445N は、M_w 4,500 を有する充分に中和したポリ（アクリル酸）である。Acusol は、ロームアンドハース コンパニ（Rohm and Haas Company）の登録商標である。

2：これらの組成物は、135°F のサイクル温度および 3 ppm の硬度（ただし、Ca²⁺：Mg²⁺の比は 3、5：1 である）において試験した。

*に、（連鎖調節剤溶液を 105 分開けて供給した以外は）2 時間かけてフラスコに供給し、同時にこの混合物を 70℃ に維持した。供給を完了後、この混合物を 70℃ にて 10 分間維持した。この三元共重合体のデータを次の表 1 の実施例 5 として示した。

【0053】次の表 1 に見える三元共重合体は、記載されている単量体を用いて前述の三元共重合体の合成と同じ合成方法により造った。組成物は、単量体混合物の重量%として列挙した。

【表 1】

3：pH を 1.0～3.5 に維持するために、重合の間に希硫酸を加えた。

4：活性単量体に基づいて 4.8 重量%の過硫酸ナトリウムおよび活性単量体に基づいて 4.0%過酸化水素の混合開始剤系を用いて熱プロセスにより造った。工程中の pH を 3.5～7.0 に維持するために、重合の間に希 NaOH 溶液を加えた。

5：これらの組成物は、300 ppm の硬度（ただし、Ca²⁺：Mg²⁺の比は 3、5：1 である）において試験した。

した。

【0055】表1のデータは、本発明の三元共重合体を含有する自動食器洗剤の汚点形成性およびフィルム

形成性の改良を強化するための本発明の三元共重合体の有効性を示している。

フロントページの続き

(72)発明者 トーマス フランシス マッカラム、ザ
サード
アメリカ合衆国ペンシルバニア州フィラデ
ルフィア、ノース ウッドストック スト
リート 832

(72)発明者 ジャン エドワード シュルマン
アメリカ合衆国ペンシルバニア州ニュータ
ウン、ハイビスカス プレース 8
(72)発明者 バリー ウェインステイン
アメリカ合衆国ペンシルバニア州ドレッシ
ャー、ブルーバード レーン 419

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成12年11月21日(2000.11.21)

【公開番号】特開平6-9726

【公開日】平成6年1月18日(1994.1.18)

【年通号数】公開特許公報6-98

【出願番号】特願平5-48215

【国際特許分類第7版】

C08F 220/04 MLR

220/34 MMQ

220/60 MNH

222/02 MLR

【FI】

C08F 220/04 MLR

220/34 MMQ

220/60 MNH

222/02 MLR

【手続補正書】

【提出日】平成12年3月8日(2000.3.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

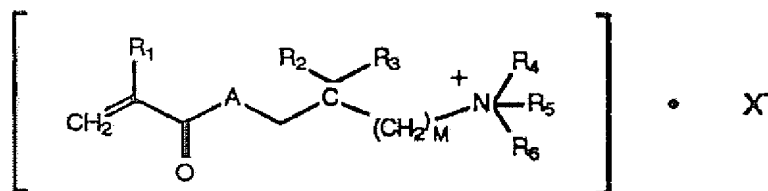
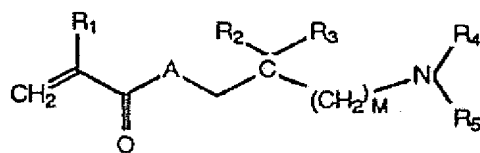
【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合単位として、

(a) 1種またはそれ以上のC₃-C₆モノエチレン性不飽和カルボン酸の約92～約30重量%；

(b) (i) 式

【化1】



(式中、R₁、A、R₂、R₃、R₄、R₅およびMは、上記定義と同じであり、R₆は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれ；そしてXは、任意の適当な対イオン、例えばハロゲン、ヒドロキサイド、サルファート、ヒドロサルファート、セファ

(式中、R₁は、水素およびメチルから成る群から選ばれ；Aは、OおよびNHから成る群から選ばれ；R₂およびR₃は、それぞれ独立的に、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれ；または、R₂およびR₃は、それらが両方結合している炭素と共に、C₃-C₇脂肪族環を形成しており；Mは、0、1または2に等しく、ただしMが0に等しいときは、C-N結合が(CH₂)_M基の代りに生じ；そしてR₄およびR₅は、それぞれ独立的に、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれ；または、R₄およびR₅は、それらが両方結合している窒素と一緒に、窒素を含む3～7員の非芳香族複素環を形成しており；および(ii)式

【化2】

ート、ホルメートおよびアセートである)から成る群から選ばれた1種またはそれ以上のアミノアクリロイル誘導体の約5～約50重量%；および

(c) 前記(a)および(b)と重合可能な1種またはそれ以上のモノエチレン性不飽和単量体の約3～約25重量%を含む重合体。本発明は、重合体と重合体と

【請求項2】 (b) が、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-〔3- (ジメチルアミノ) プロピル〕アクリルアミド、N-〔3- (ジメチルアミノ) プロピル〕メタクリルアミド、tert-ブチルアミノエチルメタクリレート、(3-アクリルアミドプロピル) トリメチルアンモニウムクロライド、(3-メタクリルアミドプロピル) トリメチルアンモニウムクロライド、およびN-〔3- (ジメチルアミノ) -2, 2-ジメチルプロピル〕アクリルアミド、から成る群から選ばれる、請求項1に記載の三元共重合体。

【請求項3】 (a) が、アクリル酸、メタクリル酸、 α -エタクリル酸、 β , β -ジメタクリル酸、メチレンマロン酸、ビニル酢酸、アリル酢酸、エチリジン酢酸、プロピリジン酢酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、およびそれらのアルカリ金属塩およびアンモニウム塩、から成る群から選ばれる、請求項1に記載の三元共重合体。

【請求項4】 (c) が、C₃-C₆モノエチレン性不飽和カルボン酸およびそれらのアルカリ金属塩およびアンモニウム塩、アクリル酸およびメタクリル酸のC₁-C₄アルキルエステル、アクリル酸およびメタクリル酸のC₁-C₄ヒドロキシアルキルエステル、アクリルアミド、アルキル置換アクリルアミド、ジアルキル置換アクリルアミド、スチレン、スルホン化スチレン、スルホン化アルキルアクリルアミド、ビニルスルホネート、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、ビニルホスホン酸、ビニルアセテート、アリルアルコール、スルホン化アリルアルコール、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルピリジン、およびN-ビニル-2-メチルイミダゾリン、から成る群から選ばれる、ただし(c) がC₃-C₆モノエチレン性不飽和カルボン酸またはそれらのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩であるならば、(c) は(a) と同じではない、請求項1に記載の三元共重合体。

【請求項5】 三元共重合体の重量平均分子量が約500~約100, 000である、請求項1に記載の三元共

重合体。

【請求項6】 自動食器洗い機用組成物に、汚点形成およびフィルム形成を減少させる請求項1の三元共重合体の有効量を添加することから成る、前記組成物の性質を強化する方法。

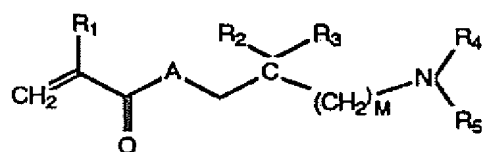
【請求項7】 汚点形成およびフィルム形成を減少させる請求項1に記載の三元共重合体の有効量を含有している、クリーニング組成物。

【請求項8】 請求項1に記載の三元共重合体を含有している、自動食器洗い機用洗剤組成物。

【請求項9】 (a) 1種またはそれ以上のC₃-C₆モノエチレン性不飽和カルボン酸の約92~約30重量%；

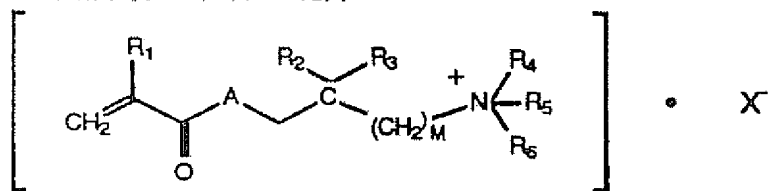
(b) (i) 式

【化3】



(式中、R₁は、水素およびメチルから成る群から選ばれる；Aは、OおよびNHから成る群から選ばれ；R₂およびR₃は、それぞれ独立的に、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれる；または、R₂およびR₃は、それらが両方結合している炭素と共に、C₃-C₇脂肪族環を形成しており；Mは、0、1または2に等しく、ただしMが0に等しいときは、C-N結合が(CH₂)_M基の代りに生じ；そしてR₄およびR₅は、それぞれ独立的に、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれる；または、R₄およびR₅は、それらが両方結合している窒素と一緒になって、窒素を含む3~7員の非芳香族複素環を形成しており)；および(ii)式

【化4】



(式中、R₁、A、R₂、R₃、R₄、R₅およびMは、上記定義と同じであり、R₆は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれる；そしてXは、任意の適当な対イオン、例えば、ハロゲン、サルファー

上、ハイドロサルフェート、ホスフェート、ホルメートおよびアセテートである)から成る群から選ばれた1種またはそれ以上のアミノアクリロイル誘導体の約5~約50重量%；および

(iii) 前記(i)および(ii)の重合可能なモノマー

はそれ以上のモノエチレン性不飽和単量体の約3～約25重量%の混合物を、この混合物を重合させるのに有効量の開始剤と接触させ、そしてこの混合物を高温に維持して三元共重合体を生成させることから成る、三元共重合体の製造方法。

【請求項10】 1種またはそれ以上の溶媒を更に含んでいる、請求項9に記載の方法。

【手続補正2】

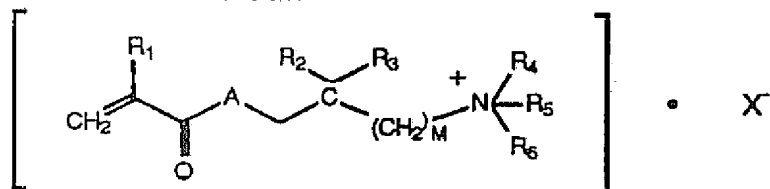
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】（式中、 R_1 は、水素およびメチルから成る群から選ばれ； A は、 O および NH から成る群から選ばれ； R_2 および R_3 は、それぞれ独立的に、水素、メ



【手続補正3】

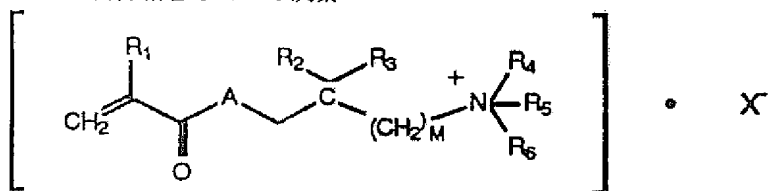
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】（式中、 R_1 は、水素およびメチルから成る群から選ばれ； A は、 O および NH から成る群から選ばれ； R_2 および R_3 は、それぞれ独立的に、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 t -ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれ；または、 R_2 および R_3 は、それらが両方結合している炭素



【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】（式中、 R_1 は、水素およびメチルから成る群から選ばれ； A は、 O および NH から成る群から選ばれ； R_2 および R_3 は、それぞれ独立的に、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 t -ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれ；または、 R_2 および R_3 は、それらが両方結合している炭素

チル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 t -ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれ；または、 R_2 および R_3 は、それらが両方結合している炭素と共に、 C_3-C_7 脂肪族環を形成しており； M は、0、1または2に等しく、ただし M が0に等しいときは、 $C-N$ 結合が $(CH_2)_M$ 基の代りに生じ；そして R_4 および R_5 は、それぞれ独立的に、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 t -ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれ；または、 R_4 および R_5 は、それらが両方結合している窒素と一緒になって、窒素を含む3～7員の非芳香族複素環を形成しており；および(ii)式

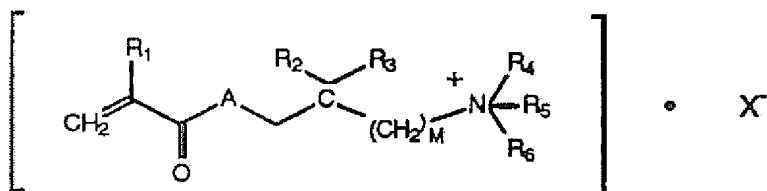
【化5】

と共に、 C_3-C_7 脂肪族環を形成しており； M は、0、1または2に等しく、ただし M が0に等しいときは、 $C-N$ 結合が $(CH_2)_M$ 基の代りに生じ；そして R_4 および R_5 は、それぞれ独立的に、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 t -ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれ；または、 R_4 および R_5 は、それらが両方結合している窒素と一緒になって、窒素を含む3～7員の非芳香族複素環を形成しており；および(ii)式

【化6】

と共に、 C_3-C_7 脂肪族環を形成しており； M は、0、1または2に等しく、ただし M が0に等しいときは、 $C-N$ 結合が $(CH_2)_M$ 基の代りに生じ；そして R_4 および R_5 は、それぞれ独立的に、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 t -ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれ；または、 R_4 および R_5 は、それらが両方結合している窒素と一緒になって、窒素を含む3～7員の非芳香族複素環を形成しており；または(ii)式

【化7】



【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

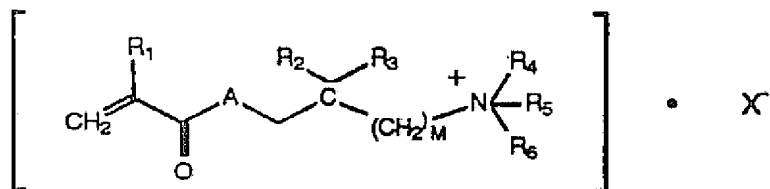
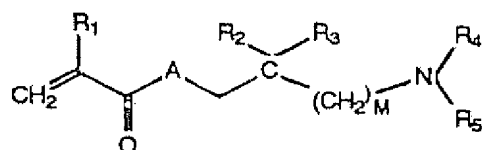
【0044】本発明の洗剤組成物は、洗剤の約0.2～約1.5重量%、更に好ましくは約0.4～1重量%の濃度において、水性溶液として、食器洗い機に使用される。洗いのプロセス中の水温は、約100°F～150°F、更に好ましくは約110°F～135°Fにすべきである。本発明の実施態様としては以下のものが含まれる。

1. 重合単位として、

(a) 1種またはそれ以上のC₃～C₆モノエチレン性不飽和カルボン酸の約92～約30重量%；

(b) (i) 式

【化8】



(式中、R₁、A、R₂、R₃、R₄、R₅およびMは、上記定義と同じであり、R₆は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれ；そしてXは、任意の適当な対イオン、例えばハロゲン、ハイドロオキサイド、サルフェート、ハイドロサルフェート、ホスフェート、ホルメートおよびアセテートである) から成る群から選ばれた1種またはそれ以上のアミノアクリロイル誘導体の約5～約50重量%；および(c) 前記(a)および(b)と重合可能な1種またはそれ以上のモノエチレン性不飽和単量体の約3～約25重量%を含有している、水溶性三元共重合体。

2. (b) が、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド、tert-ブチルアミノエチルメタクリレート、(3-アクリルアミドプロピル)トリメチルアンモニウムクロライド、(3-メタクリルアミドプロピル)トリメチルアンモニウムクロライド、およびN-[3-(ジメチルアミノ)-2,2-ジメチルプロピル]アクリルアミド、から成る群から選ばれる、前記第1項に記載の三元共重合体。

(式中、R₁は、水素およびメチルから成る群から選ばれ；Aは、OおよびNHから成る群から選ばれ；R₂およびR₃は、それぞれ独立的に、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれ；または、R₂およびR₃は、それらが両方結合している炭素と共に、C₃～C₇脂肪族環を形成しており；Mは、0、1または2に等しく、ただしMが0に等しいときは、C-N結合が(CH₂)_M基の代りに生じ；そしてR₄およびR₅は、それぞれ独立的に、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれ；または、R₄およびR₅は、それらが両方結合している窒素と一緒に、窒素を含む3～7員の非芳香族複素環を形成しており)；および(ii) 式

【化9】

3. (b) が、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、tert-ブチルアミノエチルメタクリレートから成る群から選ばれる、前記第1項に記載の三元共重合体。

4. (b) が、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、tert-ブチルアミノエチルメタクリレート、(3-アクリルアミドプロピル)トリメチルアンモニウムクロライド、(3-メタクリルアミドプロピル)トリメチルアンモニウムクロライド、およびN-[3-(ジメチルアミノ)-2,2-ジメチルプロピル]アクリルアミド、から成る群から選ばれる、前記第1項に記載の三元共重合体。

5. (b) が、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、tert-ブチルアミノエチルメタクリレート、(3-アクリルアミドプロピル)トリメチルアンモニウムクロライド、(3-メタクリルアミドプロピル)トリメチルアンモニウムクロライド、およびN-[3-(ジメチルアミノ)-2,2-ジメチルプロピル]アクリルアミド、から成る群から選ばれる、前記第1項に記載の三元共重合体。

ト、から成る群から選ばれる、前記第1項に記載の三元共重合体。

5. (b) が tert-ブチルアミノエチルメタクリレートである、前記第1項に記載の三元共重合体。

6. (b) が、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]アクリルアミド、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド、(3-アクリルアミドプロピル)トリメチルアンモニウムクロライド、(3-メタクリルアミドプロピル)トリメチルアンモニウムクロライド、およびN-[3-(ジメチルアミノ)-2,2-ジメチルプロピル]アクリルアミド、から成る群から選ばれる、前記第1項に記載の三元共重合体。

7. (b) が、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]アクリルアミド、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド、およびN-[3-(ジメチルアミノ)-2,2-ジメチルプロピル]アクリルアミド、から成る群から選ばれる、前記第1項に記載の三元共重合体。

8. (b) が、(3-アクリルアミドプロピル)トリメチルアンモニウムクロライドおよび(3-メタクリルアミドプロピル)トリメチルアンモニウムクロライド、から成る群から選ばれる、前記第1項に記載の三元共重合体。

9. (b) が、約5~約40重量%のレベルにおいて存在している、前記第1項に記載の三元共重合体。

10. (b) が、約10~約30重量%のレベルにおいて存在している、前記第1項に記載の三元共重合体。

11. (a) が、アクリル酸、メタクリル酸、 α -エタクリル酸、 β 、 β -ジメタクリル酸、メチレンマロン酸、ビニル酢酸、アリル酢酸、エチリジン酢酸、プロピリジン酢酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、およびそれらのアルカリ金属塩およびアンモニウム塩、から成る群から選ばれる、前記第1項に記載の三元共重合体。

12. (a) が、アクリル酸、メタクリル酸、およびそれらのアルカリ金属塩およびアンモニウム塩、から成る群から選ばれる、前記第1項に記載の三元共重合体。

13. (a) が、約85~約40重量%のレベルにおいて存在する、前記第1項に記載の三元共重合体。

14. (a) が、約80~約50重量%のレベルにおいて存在する、前記第1項に記載の三元共重合体。

15. (c) が、 C_3-C_6 モノエチレン性不飽和カルボン酸およびそれらのアルカリ金属塩およびアンモニウム塩、アクリル酸およびメタクリル酸の C_1-C_4 アルキルエステル、アクリル酸およびメタクリル酸の C_1-C_4 ヒドロキシアリルエステル、アクリルアミド、アリル置換アクリルアミド、ジアルキル置換アクリルアミド、スチレン、スルホン化スチレン、スルホン化アリルアクリルアミド、ビニルアルコール、ビニルアル

ホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、ビニルホスホン酸、ビニルアセテート、アリルアルコール、スルホン化アリルアルコール、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルピリジン、およびN-ビニル-2-メチルイミダゾリン、から成る群から選ばれる、ただし(c)が C_3-C_6 モノエチレン性不飽和カルボン酸またはそれらのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩であるならば、(c)は(a)と同じではない、前記第1項に記載の三元共重合体。

16. (c) が、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、およびメタクリル酸ブチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリルアミド、tert-ブチルアクリルアミド、N-tert-オクチルアクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ピペリジンアクリルアミド、スチレン、スルホン化スチレン、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、ビニルホスホン酸、ビニルアセテート、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルピリジン、およびN-ビニル-2-メチルイミダゾリン、および2-アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸、から成る群から選ばれる、前記第1項に記載の三元共重合体。

17. (c) が、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、tert-ブチルアクリルアミド、スチレン、および2-アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸、から成る群から選ばれる、前記第1項に記載の三元共重合体。

18. (c) が、約3~約20重量%のレベルにおいて存在する、前記第1項に記載の三元共重合体。

19. (c) が、約5~約20重量%のレベルにおいて存在する、前記第1項に記載の三元共重合体。

20. 三元共重合体の重量平均分子量が約500~約1000,000である、前記第1項に記載の三元共重合体。

21. 三元共重合体の重量平均分子量が約750~約300,000である、前記第1項に記載の三元共重合体。

22. 三元共重合体の重量平均分子量が約1,000~約25,000である、前記第1項に記載の三元共重合体。

23. 自動食器洗い機用組成物に、汚点形成およびフィルム形成を減少させる前記第1項の三元共重合体の有効量を添加することから成る、前記組成物の性質を強化する方法。

24. 三元共重合体を、組成物中に、約0.2~約10重量%のレベルにおいて存在させる、前記第23項に記載の方法。

25. 三元共重合体を、組成物中に、約0.2~約10重量%

量%のレベルにおいて存在させる、前記第23項に記載の方法。

26. 汚点形成およびフィルム形成を減少させる前記第1項に記載の三元共重合体の有効量を含有している、クリーニング組成物。

27. 前記第1項に記載の三元共重合体を含有している、自動食器洗い機用洗剤組成物。

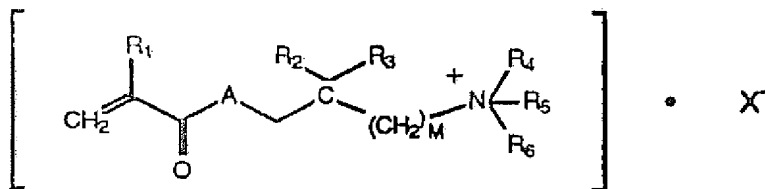
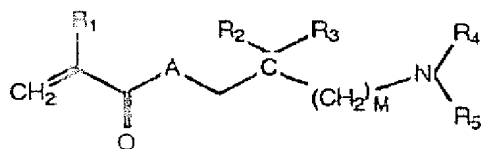
28. 三元共重合体が、約0.2～約10重量%のレベルにおいて存在している、前記第27項に記載の自動食器洗い機用洗剤組成物。

29. 三元共重合体が、約0.5～約7重量%のレベルにおいて存在している、前記第27項に記載の自動食器洗い機用洗剤組成物。

30. (a) 1種またはそれ以上のC₃-C₆モノエチレン性不飽和カルボン酸の約92～約30重量%；

(b) (i) 式

【化10】



(式中、R₁、A、R₂、R₃、R₄、R₅およびMは、上記定義と同じであり、R₆は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれ；そしてXは、任意の適当な対イオン、例えばハロゲン、サルフェート、ハイドロサルフェート、ホスフェート、ホルメートおよびアセテートである) から成る群から選ばれた1種またはそれ以上のアミノアクリロイル誘導体の約5～約50重量%；および(c) 前記(a) および(b)と重合可能な1種またはそれ以上のモノエチレン性不飽和

(式中、R₁は、水素およびメチルから成る群から選ばれ；Aは、OおよびNHから成る群から選ばれ；R₂およびR₃は、それぞれ独立的に、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれ；または、R₂およびR₃は、それらが両方結合している炭素と共に、C₃-C₇脂肪族環を形成しており；Mは、0、1または2に等しく、ただしMが0に等しいときは、C-N結合が(CH₂)_M基の代りに生じ；そしてR₄およびR₅は、それぞれ独立的に、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、およびイソブチルから成る群から選ばれ；または、R₄およびR₅は、それらが両方結合している窒素と一緒に、窒素を含む3～7員の非芳香族複素環を形成しており)；および(ii) 式

【化11】

単量体の約3～約25重量%の混合物を、この混合物を重合させるのに有効量の開始剤と接触させ、そしてこの混合物を高温に維持して三元共重合体を生成させることから成る、三元共重合体の製造方法。

31. 1種またはそれ以上の溶媒を更に含んでいる、前記第30項に記載の方法。

32. 溶媒が水である、前記第30項に記載の方法。

33. (a)、(b) および(c) の1種またはそれ以上を、高温において反応器に導入する、前記第30項に記載の方法。